

厦门大学博硕士论文摘要库

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520111151592

UDC _____

厦 门 大 学

硕士学位论文

高核稀土-过渡金属簇合物@SiO₂的合成,
表征与性质

Syntheses, Structures and Properties of Polynuclear
Lanthanide-Transition Metal Clusters@SiO₂

刘大鹏

指导教师姓名: 孔祥建副教授

专业名称: 无机化学

论文提交日期: 2014 年 5 月

论文答辩日期: 2014 年 5 月

学位授予日期: 2014 年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2014 年 5 月



**Syntheses, Structures and Properties of Polynuclear
Lanthanide-Transition Metal Clusters@SiO₂**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of
the Requirements for the Degree of Master Philosophy

By

Dapeng-Liu

Supervised by

Prof. Xiangjian-Kong

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2014

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(龙腊生教授、孔祥建副教授)课题(组)的研究成果,获得(龙腊生教授、孔祥建副教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(孔祥建副教授)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

目 录

摘要.....	I
第一章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 稀土过渡金属簇合物的概述.....	2
1.3 金属簇异质复合材料方法的概述.....	5
1.3.1 金属簇@碳纳米管.....	5
1.3.2 金属簇@树形分子.....	6
1.3.3 金属簇@SiO ₂	7
1.4 核壳结构金属纳米颗粒@SiO ₂ 方法的借鉴.....	8
1.4.1 小分子合成策略.....	12
1.4.2 高分子合成策略.....	12
1.4.3 生物高分子合成策略.....	13
1.4.4 反相微乳法合成策略.....	14
本论文的选题背景与研究内容.....	176
参考文献.....	17
第二章 基于纤维醇配体的高核稀土金属簇合物 Dy ₂₄ M ₂ 的合成、结构与磁性研究.....	21
2.1 引言.....	21
2.2 实验部分.....	21
2.2.1 实验仪器与试剂.....	22
2.2.2 化合物的合成.....	23
2.2.3 晶体结构的测定.....	24
2.3 结果与讨论.....	25
2.3.1 晶体结构分析.....	25
2.3.2 热重分析.....	28
2.3.3 磁性分析.....	29
本章小结.....	33

参考文献	36
第三章 金属簇合物 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 核壳纳米颗粒的合成与表征	38
3.1 引言	38
3.2 实验部分	39
3.2.1 实验仪器与试剂	39
3.2.2 样品表征手段	40
3.3 二氧化硅形成的机理	40
3.4 探究不同合成因素对纳米颗粒大小与分散度的影响	41
3.4.1 不同表面活性剂对纳米颗粒形貌的影响	43
3.4.2 氨水催化剂量对纳米颗粒大小的影响	45
3.4.3 TEOS 的用量对纳米颗粒形貌的影响	47
3.4.4 金属簇合物浓度和量对纳米颗粒形貌的影响	48
3.4.5 反应时间对纳米颗粒形貌的影响	49
3.4.6 反相微乳法制备 $\text{cluster}@\text{SiO}_2$ 的可能合成机理	50
3.5 反相微乳法制备 $\text{cluster}@\text{SiO}_2$ 的表征结果与讨论	52
3.5.1 TEM 表征结果	52
3.5.2 EDS 表征结果	52
3.5.3 透射电镜的元素分布像 (STEM-EDS Mapping)	53
3.5.4 热重分析 (TG) 表征结果	54
3.5.5 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 的 BET 吸附曲线图	55
本章小结	56
参考文献	58
第四章 高核金属簇合物 $@\text{SiO}_2$ 金属纳米颗粒的性质探究	61
4.1 引言	61
4.2 实验部分	62
4.3 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的荧光及催化性质探究	63
4.3.1 化合物 $[\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}(\text{IDA})_{48}(\text{OH})_{154}(\text{H}_2\text{O})_{38}] \text{Cl}_{12} (\text{NO}_3)_6 \cdot 161\text{H}_2\text{O}$ 的制备	63
4.3.2 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的制备	63

4.3.3 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒煅烧前后的 TEM 表征图	63
4.3.4 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的荧光性能	64
4.3.5 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒与浸渍法制备 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}/\text{SiO}_2$ 催化剂及其 POM 催化性能	66
4.4 $\text{Gd}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的合成及磁性性质研究	72
4.4.1 化合物 $\text{Gd}_{52}\text{Ni}_{56}(\text{IDA})_{48}(\text{OH})_{154}(\text{H}_2\text{O})_{38}[\text{NO}_3]_{18} \cdot 164\text{H}_2\text{O}$ 的制备 ..	72
4.4.2 $\text{Gd}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的制备	72
4.4.3 $\text{Gd}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的磁性探究与表征	74
4.5 $\text{Eu}_{104}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的荧光探究与表征	76
4.5.1 化 合 物 $[\text{Eu}_{104}(\text{CH}_3\text{COO})_{56}(\mu_3\text{-OH})_{168}(\mu_4\text{-O})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{112}] \cdot (\text{ClO}_4)_{28} \cdot$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{140}$ 的制备	76
4.5.2 化合物 $\text{Eu}_{104}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的制备	76
4.5.3 $\text{Eu}_{104}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的 TEM 表征	76
4.5.4 $\text{Eu}_{104}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒的荧光探究	77
本章小结	78
参考文献	80
附录 1 在学期间发表的论文	82
致谢	83

Table of contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter I Introduction	1
1.1 Preface.....	1
1.2 Introduction of reseaches about 3d-4f coordination polymers	2
1.3Introduction of the methods of metal cluster heterogeneous materials	5
1.3.1 Metal cluster@carbon tube	5
1.3.2 Metal cluster@detrimer	6
1.3.3 Metal cluster @SiO ₂	7
1.4 Introduction of the methods of silica coated metal nanoparticles	8
1.4.1 Small molecules strategy	12
1.4.2 Synthetic polymers strategy.....	12
1.4.3 Biopolymers strategy	13
1.4.4 Reverse microemulsion strategy	14
The background and reseach contents.....	16
Referees	17
Chapter II 3d-4f metal clusters Dy₂₄M₂ based on inositol and their syntheses, structures and magnetic properties.....	21
2.1 Preface.....	21
2.2 Experimental section	21
2.2.1 Reagents and instruments	22
2.2.2 The synthesis of compounds	23
2.2.3 Crystal structure measurement.....	24
2.3 Results and Discussion.....	25
2.3.1 Crystal structure analysis	25
2.3.2 TG analysis	28
2.3.3 Magnetic property	29

Conclusion	33
Referees	36
Chapter III The syntheses and characterization of Eu₅₂Ni₅₆@SiO₂ ...	38
3.1 Preface.....	38
3.2 Experimental section	39
3.2.1 Reagents and instruments	39
3.2.2 The methods of characterizaiton	40
3.3 The mechanism of TEOS hydrolization.....	40
3.4 The investigation of different reactions parameters.....	41
3.4.1 The effect of different surfactants on nanopartilces.....	43
3.4.2 The effect of NH ₄ OH on nanopartilces.....	45
3.4.3 The effect of TEOS on nanopartilces.....	47
3.4.4 The effect of metal cluster on nanopartilces	48
3.4.5 The effect of reaction time on nanopartilces.....	49
3.4.6 The encapsulation mechanism	50
3.5 Disscusion and characterization of Eu₅₂Ni₅₆@SiO₂	52
3.5.1 The characterization of TEM	52
3.5.2 The characterization of EDS	52
3.5.3 The characterization of TEM STEM-EDS Mapping	53
3.5.4 The characterization of TG	54
3.5.5 The characterization of BET	55
Conclusion	56
Referees	58
Chapter IV Properties of different metal clusters @SiO₂.....	61
4.1 Preface.....	61
4.2 Experimental section	62
4.2.1 Reagents and instruments	62
4.3 The application of Eu₅₂Ni₅₆@SiO₂ on fluouescence and catalyst	63
4.3.1 Synthesis of [Eu ₅₂ Ni ₅₆ (IDA) ₄₈ (OH) ₁₅₄ (H ₂ O) ₃₈] Cl ₁₂ (NO ₃) ₆ ·161H ₂ O .	63

4.3.2 Synthesis of $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$	63
4.3.3 The characterization of $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$	63
4.3.4 The fluorescent properties of $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$	64
4.1.5 POM performance of $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ and $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}/\text{SiO}_2$	66
4.4 Synthesis and magnetic properties of $\text{Gd}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$.....	72
4.4.1 Synthesis of $\text{Gd}_{52}\text{Ni}_{56}(\text{IDA})_{48}(\text{OH})_{154}(\text{H}_2\text{O})_{38}[\text{NO}_3]_{18} \cdot 164\text{H}_2\text{O}$	72
4.4.2 Synthesis of $\text{Gd}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$	72
4.4.3 Magnetic properties of $\text{Gd}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$	74
4. 5 Synthesis and fluorescence properties of $\text{Eu}_{104}@\text{SiO}_2$	76
4.5.1 Synthesis of $[\text{Eu}_{104}(\text{CH}_3\text{COO})_{56}(\mu_3\text{-OH})_{168}(\mu_4\text{-O})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{112}] \cdot (\text{ClO}_4)_{28} \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{140}$	76
4.5.2 Synthesis of $\text{Eu}_{104}@\text{SiO}_2$	76
4.5.3 The characterization of $\text{Eu}_{104}@\text{SiO}_2$	76
4.5.4 The fluorescent properties of $\text{Eu}_{104}@\text{SiO}_2$	77
Conclusion	78
Referees	80
Appendix 1.....	82
Acknowledgements.....	83

摘要

高核金属簇合物是当今的研究热点之一，不仅在于其纳米尺寸结构，而且其在磁性、催化和光等领域有很大的应用潜力。然而目前关于金属簇合物的性质研究主要集中于贵金属簇合物如 Au, Ag 的研究，这与其高活性是密切相关的，但因其成本昂贵，选用成本低廉的替代品已成为当今的挑战。其中高核过渡-稀土金属簇合物由于其独特的结构和成本低廉已为研究热点之一。在此研究背景之下，本论文采用高核稀土-过渡金属簇合物为研究对象，系统研究了高核稀土-过渡金属簇合物以及其包覆型核壳结构的合成策略及其相关性质。本论文的主要内容和创新点包括：

1. 基于纤维醇配体的高核稀土-过渡金属簇合物 $\text{Dy}_{24}\text{M}_2(\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni})$ 的合成、结构分析及磁性研究。利用纤维醇配体，通过控制反应条件，合成了两种类似于三明治结构的高核稀土过渡金属簇合物 $\text{Dy}_{24}\text{M}_2(\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni})$ ，并分析和讨论了这些化合物的结构以及其磁弛豫现象。

2. 金属簇合物 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 核壳纳米颗粒的合成与表征。基于金属簇合物 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}$ 的纳米尺寸结构及其阳离子的特性，利用反相微乳法合成金属簇合物 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒。并且探究了包覆纳米颗粒实验条件的影响和包覆的可能机理，并利用 SAXS、TEM、TG、Mapping 和 BET 等多种表征手段对金属簇合物 $\text{Eu}_{52}\text{Ni}_{56}@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒进行研究表征，据现有报道所知，这是第一例实现金属簇合物“一包一”包覆在二氧化硅纳米颗粒的报道。

3. 金属簇合物 $@\text{SiO}_2$ 异质复合材料的性质探究。包覆多种具有纳米尺寸结构的高核稀土过渡金属簇合物并分别探究了金属簇合物 $@\text{SiO}_2$ 纳米颗粒在磁性和催化方面的性质。通过磁性实验对比发现金属簇合物在被包覆以后会产生不同于原有簇合物的磁学行为，并且还进一步探究了金属簇合物 $@\text{SiO}_2$ 异质复合材料在荧光和催化方面的性质。

关键词：配位化学；稀土-过渡金属；磁性；催化；甲烷部分氧化反应

Abstract

Nowadays metal clusters have attracted considerable interest because of their distinct chemical and physical properties, such as catalytic activities, optical properties, and magnetic properties. And most of the works about their properties focus on the noble metal clusters such as Au, Ag, etc., considering their high activity in the catalytic system. However the noble metal clusters are quite expensive, exploring a cheap substitute is still challenging. Therefore, we systematically report the synthesis, structures and properties of these metal clusters or its silica nanoparticles based on these metal complexes. The main results are as follows:

1. Anions-dependent assembly of myo-inositol based 3d-4f clusters and its synthesis, structures and magnetic properties. Two 3d-4f metal clusters with amazing structures are obtained successfully by the ligand of inositol. Through the analysis, we could conclude the structures of these two complexes $Dy_{24}M_2$ ($M=Mn, Ni$) are like sandwiches. Moreover the magnetic properties are studied.

2. Synthesis and characterization of metal clusters@SiO₂ core-shell nanoparticles. Considering the nanoscale and high positive ion of the metal clusters $Eu_{52}Ni_{56}$, monodispersed metal cluster@SiO₂ nanoparticles were synthesized by reverse microemulsion method. Moreover, the reaction parameters and encapsulation mechanism was studied. SAXS, TEM, TG, Mapping and BET techniques were used to characterize these nanoparticles. To our knowledge, this is the first report of metal clusters@SiO₂ one by one.

3. The properties of metal clusters @SiO₂ core-shell nanoparticles. Some high nuclear 3d-4f metal clusters with nanostructure have been coated by SiO₂ and their properties in magnetism, fluorescence and catalyst. Through the studies, we could conclude that the metal clusters @SiO₂ could have different magnetic behaviors from the original metal clusters. Moreover, the behaviors of metal clusters @SiO₂ and its heterogeneous materials in POM reactions were also studied.

Keywords: Coordination polymers; heteronuclear lanthanide clusters; Lanthanide-transition metal; Magnetic properties; catalytic properties;

第一章 绪论

1.1 引言

自从一百年前 Alfred Werner 第一次提出配位化学理论至今已经有一个世纪了。期间配位化学家把大部分的精力放在单核金属化合物的合成，但是在近 20 年，多核金属配合物已成为化学中最活跃的一个研究领域。通常人们把含有两个或两个以上的金属原子的多核配位化合物称为多核金属配合物，也被称为金属簇合物。^{1,2} 通过近几十年的发展，金属簇合物化学已发展成为介于分子与固体化学的新兴交叉学科，它对有机，配位化学，催化，物理和材料研究领域有深远的影响。这主要由于金属簇合物与单核金属配合物相比，由于多核金属离子之间通过电子传递所产生的相互作用及它们与配体间的相互协调和影响，金属簇合物可以具有不同于单核金属配合物的奇特物理化学性质。³⁻⁹ 这些不同于传统常规材料表现出来的独特的性质促使金属簇合物成为下一代在电学、光学和计算机领域内的新型功能材料，因此也吸引了大批的科学家合成有效和实际用途的多功能高核金属簇合物。^{1,2,10-13} 但是相对快速发展的过渡金属簇合物而言，稀土过渡金属簇合物的发展还是相对较缓慢的，主要是由于稀土离子本身的一些限制因素有关。在合成高核稀土过渡金属簇合物方面还面临的很大的挑战。

虽然在科学家的努力之下，金属簇合物的研究取得了重要的进展，例如合成了一系列高核的稀土过渡金属簇合物，并发现其在单分子磁体和磁致冷方面的潜力应用，但是要将其应用到实际生产中，还面临很大的挑战，例如单分子磁体要想实现其在计算机信息存贮方面的应用，必须将其负载在导体上面，但是金属簇合物在空气环境下易被氧化、分解或者团聚从而影响其独特性质。现如今面临的重要挑战是如何实现将纳米级别的金属簇合物与外界复杂环境联系起来，从而减少其在外界环境中的分解。因此在本论文中我们选择惰性保护层二氧化硅实现对金属簇合物的包覆，从而为金属簇合物的进一步应用铺平道路。

1.2 稀土过渡金属簇合物的概述

金属簇合物由于其独特的结构和有趣的性质成为一个极为活跃研究领域，除了其丰富的拓扑结构，这也与其在一些研究领域应用潜力是分不开的例如在物理化学、生物、纳米材料和材料科学等。^{1, 2, 10-13} 尤其是稀土金属元素的加入，由于稀土原子内层 4f 电子层的特殊组态，使其表现出奇特的光、催化、磁和电学性质。¹⁴⁻²⁵ 同时利用稀土和过渡金属通过有机配体桥联得到的稀土-过渡（3d-4f）异核金属配合物则同时具备稀土金属和过渡金属的双重性质，表现出明显不同于同核金属配合物的物理化学性质。^{4, 7, 9, 20, 26-32} 但是相对快速发展的过渡金属簇合物而言，稀土过渡金属簇合物的发展还是相对较缓慢的，主要是由于稀土离子本身的一些因素有关。在合成高核稀土过渡金属簇合物方面还面临的很大的挑战。

从 1985 年意大利籍化学家报道了第一例铁磁性 Gd-Cu 稀土-过渡金属配合物以来，异金属簇合物更令人关注，其中 3d-4f 金属簇合物由于可以结合过渡金属和稀土金属元素的双重性质从而表现出不同于单核金属或低核金属簇合物的性质。尤其在磁学理论的发展中，稀土-过渡金属簇合物的发展为理论化学家提供了研究稀土-过渡金属磁交换机理的模型。^{1, 2, 4} 随后大量的 3d-4f 金属簇合物被报道。

经过近 20 年的发展和努力，稀土-过渡金属簇合物已经取得很大的进展。在配合物的稀土过渡金属的合成方法方面，主要成果从最早的有利用席夫碱合成双核的 Gd-Cu 配合物，³⁷ 这个为研究 3d-4f 过渡金属簇合物的磁学性质提供了经典模型，随后有关席夫碱合成的 3d-4f 过渡金属簇合物研究逐渐增多，这与席夫碱中具有能够与过渡金属原子配位的 N_2O_2 配位点和易于稀土金属原子配位的 O_2O_2 原子有关，如图 1-1 所示。

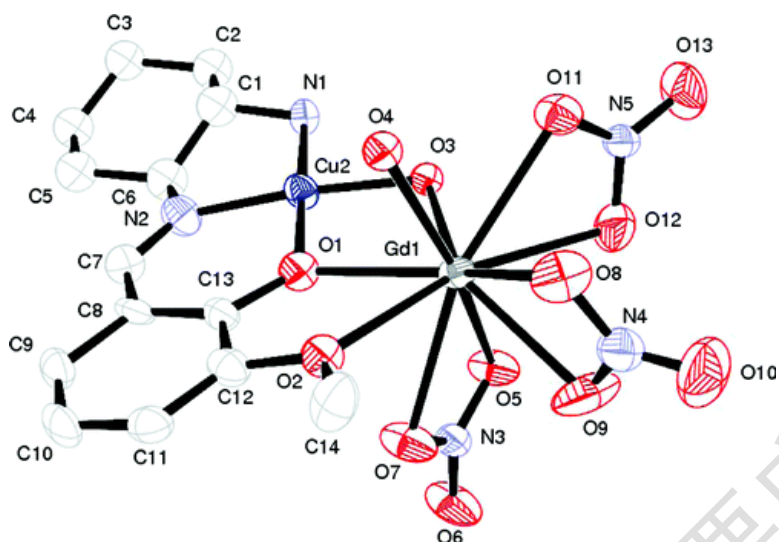


图 1-1 席夫碱合成的 Gd-Cu 的双核金属簇合物

Figure 1-1 binuclear heterometallic Gd-Cu compound based on Schiff ligand

为了增加 3d-4f 金属簇合物的核数，人们又进行了多次尝试，其中最简单的方式是采用桥联配体来代替原有螯合稀土金属离子的螯合配体，如图 1-2 所示。由此采用硫代氰酸盐³⁸和三氟醋酸盐³⁹等来合成低核的稀土过渡金属簇合物。

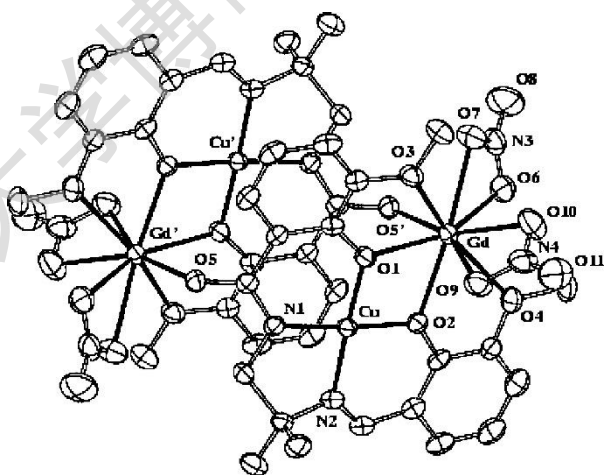


图 1-2 四核稀土过渡金属簇合物 $[L_2Cu-Gd(NO_3)_2 \cdot CH_3OH]_2$

Figure 1-2 molecular structure of the tetranuclear complex $[L_2Cu-Gd(NO_3)_2 \cdot CH_3OH]_2$

随着合成过渡-金属簇合物的研究深入，不同的研究方法被引入，合成的策略逐渐被复杂化，其中高核金属簇合物（20 核以上）由于其具有纳米尺寸结构

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”. Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库